

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): YAMAGUCHI, Takanari; FURUTA, Motonobu

Group:

Examiner:

Application No.:

November 16, 1999

Filed:

For:

METHOD OF PRODUCING COMPOSITION COMPRISING THERMOPLASTIC
RESIN AND RUBBER

LETTER

November 16, 1999
2185-0380P

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the
applicant hereby claims the right of priority based on the following
application(s):

Country

Application No.

Filed

JAPAN

10-326760

11/17/98

A certified copy of the above-noted application(s) is(are)
attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this,
concurrent, and future replies, to charge payment or credit any
overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees
required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particular
extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH

By:

ANDREW D. MEIKLE

Reg. No. 32,868

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia

Attachment
(703) 205-8000
/sas



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Brief Stewart et al
103-205-800
T. Yanaguchi et al
2185-380P
#4 10/1
06/26/99

JCS11 U.S. PTO
09/441199



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年11月17日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第326760号

出 願 人

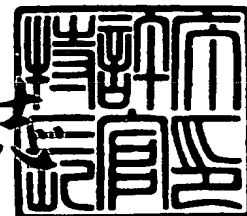
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

1999年 7月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3050876



【書類名】 特許願

【整理番号】 P149602

【提出日】 平成10年11月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 47/00
C08L 21/00

【発明の名称】 組成物の製造方法及び押出装置

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学株式会社内

 【氏名】 山口 登造

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 番 住友化学株式会社内

 【氏名】 古田 元信

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088155

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

 【識別番号】 100089978

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 塩田 辰也

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092657

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100094318

【弁理士】

【氏名又は名称】 山田 行一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 組成物の製造方法及び押出装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 押出機内に熱可塑性樹脂とゴムとを供給し、これらを溶融混練して組成物を製造する組成物の製造方法において、

固体状のゴムを溶融した状態で前記押出機内に供給し、前記押出機内で前記熱可塑性樹脂と前記溶融されたゴムとを溶融混練することを特徴とする組成物の製造方法。

【請求項 2】 前記ゴムを溶融させる温度を、直径 0.5 mm、長さ 10 mm のノズルからせん断速度 100 sec^{-1} で押し出したときの溶融粘度が 100 ～ 30000 ポイズとなるような温度に設定することを特徴とする請求項 1 記載の組成物の製造方法。

【請求項 3】 前記ゴムを溶融させる温度を、荷重 2.16 kgf 下での当該ゴムのメルトインデックスが 2 ～ 20 g/10 分となるような温度に設定することを特徴とする請求項 1 記載の組成物の製造方法。

【請求項 4】 前記押出機内への前記熱可塑性樹脂の供給位置を前記溶融されたゴムの供給位置よりも前記押出機の押し出し方向下流側とすることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか一項記載の組成物の製造方法。

【請求項 5】 前記固体状のゴムとしてパール状またはブロック状のゴムを用いることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか一項記載の組成物の製造方法。

【請求項 6】 前記熱可塑性樹脂として液晶ポリマーを用いることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項記載の組成物の製造方法。

【請求項 7】 熱可塑性樹脂とゴムとを溶融混練して組成物を製造し押し出す押出装置において、

固体状のゴムを溶融するゴム溶融機と、

前記熱可塑性樹脂を供給するための樹脂供給口及び前記ゴム溶融機で溶融されたゴムを供給するためのゴム供給口を有し、前記熱可塑性樹脂と前記溶融されたゴムとを溶融混練して組成物を製造する主押出機とを備え、

前記ゴム溶融機は、前記固体状のゴムを供給するためのホッパーと、このホッ

パー内に設けられ、前記固体状のゴムを混練する 1 対のかみ込みスクリーと、前記主押出機の前記ゴム供給口に接続され、前記 1 対のかみ込みスクリーで混練されたゴムをさらに混練し溶融状態にして前記主押出機に押し出す補助押出機とを有することを特徴とする押出装置。

【請求項 8】 前記樹脂供給口を前記ゴム供給口よりも前記主押出機の押し出し方向下流側に配置したことを特徴とする請求項 7 記載の押出装置。

【請求項 9】 前記溶融されたゴム中に存在する異物を除去するためのフィルタを前記補助押出機の先端部に設けたことを特徴とする請求項 7 または 8 記載の押出装置。

【請求項 10】 前記フィルタは 150 メッシュ以上のフィルタであることを特徴とする請求項 9 記載の押出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、押出機内で熱可塑性樹脂とゴムとを溶融混練して組成物を製造するのに好適な組成物の製造方法及びこの製造方法に使用する押出装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂にゴムを配合してなる組成物としては、例えばポリプロピレンに少量のエチレン-プロピレン共重合体ゴムを配合し、溶融混練して製造された、ポリプロピレンの耐衝撃性を改良した組成物、ポリスチレンに少量のブタジエンゴムを配合し、溶融混練して製造された、耐衝撃性の改良されたポリスチレン系組成物、ポリフェニレンエーテルとスチレン-ブタジエン系ゴムを溶融混練して製造された、成形加工性、耐衝撃性の優れたポリフェニレンエーテル系組成物などが広く知られている。

【0003】

かかる熱可塑性樹脂とゴムとの溶融混練は、一軸押出機あるいは二軸押出機中に熱可塑性樹脂とゴムとを混ぜ合わせて一括投入するのが一般的であった。また、熱可塑性樹脂の形態としては一般にペレットやパウダーが用いられ、ゴムの形

態としては一般にペレットもしくは細かく裁断したものが用いられていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術においては、例えばパウダー状の熱可塑性樹脂とペレット状もしくは裁断したゴムとを混合して押出機に一括投入した場合には、熱可塑性樹脂とゴムとが押出機中で均一に熔融混練されず、その結果製造された組成物中で組成比のばらつきが生じるなどの問題点が指摘されている。

【0005】

本発明の目的は、熱可塑性樹脂とゴムとの組成物の製造において、組成比が均一な組成物を確実に得ることができる組成物の製造方法及び押出装置を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく、鋭意検討を重ねた結果、押出機内で熱可塑性樹脂とゴムとを熔融混練して組成物を製造する場合に、ゴムを熔融した状態で押出機内に供給して熱可塑性樹脂と配合させると、熱可塑性樹脂とゴムとが均一に熔融混練されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、押出機内に熱可塑性樹脂とゴムとを供給し、これらを熔融混練して組成物を製造する組成物の製造方法において、固体状のゴムを熔融した状態で押出機内に供給し、押出機内で熱可塑性樹脂と熔融されたゴムとを熔融混練するようにする。

【0008】

このように押出機内で熱可塑性樹脂と熔融状態のゴムとを熔融混練することにより、熱可塑性樹脂とゴムとが均一に熔融混練されるようになるため、熱可塑性樹脂とゴムとの組成物の組成比がばらつくことはほとんど無く、組成比が均一な組成物を確実に得ることができる。

【0009】

上記組成物の製造方法において、好ましくは、ゴムを熔融させる温度を、直径

0.5 mm、長さ 10 mm のノズルからせん断速度 100 sec^{-1} で押し出したときの溶融粘度が $100 \sim 30000$ ポイズとなるような温度に設定する。これにより、ゴムは練り込むのに十分な粘度となり、熱可塑性樹脂とゴムとをより均一に溶融混練することができる。

【0010】

また、好ましくは、ゴムを溶融させる温度を、荷重 2.16 kgf 下での当該ゴムのメルトインデックスが $2 \sim 20 \text{ g}/10 \text{ 分}$ となるような温度に設定してもよい。これにより、練り込むのに十分な粘度のゴムが得られるため、熱可塑性樹脂とゴムとをより均一に溶融混練することができる。

【0011】

さらに、好ましくは、押出機内への熱可塑性樹脂の供給位置を溶融されたゴムの供給位置よりも押出機の押し出し方向下流側とする。これにより、ゴムの供給位置の温度が熱可塑性樹脂の供給位置の温度よりも低い状態となるため、熱可塑性樹脂として例えば溶融温度が高いエンジニアリングプラスチックあるいはスーパーエンジニアリングプラスチックを用いる場合に、ゴムの供給位置の温度が高すぎることによってゴムが熱分解したり、押出機のスクリーウがかみ込み不良となることが防止され、その結果外観の良好な組成物を得ることができる。

【0012】

また、好ましくは、固体状のゴムとしてボール状またはブロック状のゴムを用いる。これにより、ゴム供給用のホッパーで起こりうるブリッジ等による供給不良を防止できる。

【0013】

また、例えば、熱可塑性樹脂として液晶ポリマーを用いる。これにより、液晶ポリマーとゴムとの組成物の製造において、当該組成物の組成比がばらつくことがほとんど無くなる。

【0014】

また、上記の目的を達成すべく、本発明は、熱可塑性樹脂とゴムとを溶融混練して組成物を製造し押し出す押出装置において、固体状のゴムを溶融するゴム溶融機と、熱可塑性樹脂を供給するための樹脂供給口及びゴム溶融機で溶融された

ゴムを供給するためのゴム供給口を有し、熱可塑性樹脂と熔融されたゴムとを熔融混練して組成物を製造する主押出機とを備え、ゴム熔融機は、固体状のゴムを供給するためのホッパーと、このホッパー内に設けられ、固体状のゴムを混練する1対のかみ込みスクリーと、主押出機のゴム供給口に接続され、1対のかみ込みスクリーで混練されたゴムをさらに混練し熔融状態にして主押出機に押し出す補助押出機とを有する構成とする。

【0015】

このようにゴム熔融機と主押出機とを設けることにより、上記の組成物の製造方法を実施でき、組成比が均一な組成物を効率よくかつ確実に得ることができる。また、ホッパー、1対のかみ込みスクリー及び補助押出機を有するゴム熔融機によりゴムを熔融するので、ボール状やブロック状のゴムをホッパー内に供給すると、かみ込みスクリー及び補助押出機により当該ゴムが熔融混練されるため、ボール状やブロック状のゴムをいちいち細かく裁断する必要が無く、これにより熱可塑性樹脂とゴムとの組成物を効率よくかつ安価に得ることができる。

【0016】

上記押出装置において、好ましくは、樹脂供給口をゴム供給口よりも主押出機の押し出し方向下流側に配置する。これにより、ゴム供給口の温度が樹脂供給口の温度よりも低い状態となるため、上述したように熱可塑性樹脂として例えば熔融温度が高いエンジニアリングプラスチックあるいはスーパーエンジニアリングプラスチックを用いる場合に、ゴムが熱分解したり、主押出機のスクリーがかみ込み不良となることが防止される。

【0017】

また、好ましくは、熔融されたゴム中に存在する異物を除去するためのフィルタを補助押出機の先端部に設ける。これにより、熱可塑性樹脂とゴムとが混練される前の段階でゴム中に含まれる異物が除去されるので、微小粒子が介在したもののいわゆるブツ等の発生の原因となる異物の除去が簡単に行える。

【0018】

この場合、好ましくは、フィルタは150メッシュ以上のフィルタである。これにより、ゴム中に含まれる異物を効果的に取り除くことができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な一実施形態について図面を参照して説明する。

【0020】

図1は本発明に係る押出装置の一実施形態を示す構成図である。同図において、押出装置10は、熱可塑性樹脂とゴムとを溶融混練して組成物を製造する二軸押出機である主押出機20と、この主押出機20に連結され、固体状（ボール状またはブロック状）のゴムを溶融するゴム溶融機30とを備えている。

【0021】

主押出機20は、円筒状のシリンダ22と、このシリンダ22内に設置され、図示しない駆動モータにより回転する2本のスクリュウ24、24とを有している。シリンダ22は、複数のヒーターブロックに分けられており、矢印で示す押し出し方向に向かって徐々に温度が高くなるように図示しない外部ヒーターにより加熱されている。

【0022】

シリンダ22の反押し出し方向側の端部側面には、ゴム溶融機30で溶融されたゴムを供給するためのゴム供給口25が形成され、このゴム供給口25よりもわずかに押し出し方向下流側には、熱可塑性樹脂を供給するための樹脂供給口26が形成されている。この樹脂供給口26には、ペレット状もしくはパウダー状の熱可塑性樹脂を定量的に供給するための例えば定量フィーダー28が設置されている。

【0023】

また、シリンダ22の押し出し方向側の端部には、真空ポンプを使用して真空脱気を行うための脱気口27が形成されている。また、主押出機20内の押し出し方向側の端部には、フィルタ29を介して図示しないストランド形成用ノズルが連結されている。フィルタ29は100メッシュ程度のステンレス製のフィルタであり、主押出機20内で溶融混練して生成された熱可塑性樹脂とゴムとの組成物中に含まれる異物を除去する。

【0024】

ゴム溶融機 30 は、主押出機 20 のゴム供給口 25 と接続された一軸押出機である補助押出機 32 と、この補助押出機 32 におけるゴム供給口 25 と反対側の端部に設けられ、ボール状またはブロック状のゴムが供給されるホッパー 36 と、ホッパー 36 内の下部に設置され、ホッパー 36 内に供給されたボール状またはブロック状のゴムを混練して補助押出機 32 内に供給する 1 対のかみ込みスクリュウ 38, 38 とを有している。

【0025】

補助押出機 32 は、図示しない外部ヒーターにより加熱される円筒状のシリンダ 33 と、このシリンダ 33 内に配置され、図示しない駆動モータにより回転する 1 本のスクリュウ 34 とを有しており、かみ込みスクリュウ 38, 38 で混練されたゴムをさらに混練し溶融状態にして主押出機 20 に押し出す。ここで、スクリュウ 34 は、フルフライト方式であることが好ましい。

【0026】

また、補助押出機 32 におけるゴム供給口 25 側の端部には、ゴム中に生じる異物を除去するためのフィルタ 42 が設けられている。このフィルタ 42 は、150 メッシュ以上のステンレス製のフィルタである。このとき、ゴム中に含まれる異物を効果的に取り除き、かつ圧損が大きく組成物の製造効率が悪くならないようにするには、フィルタ 42 として、180～600 メッシュのフィルタを使用するのが好ましく、200～470 メッシュのフィルタを使用するのがより好ましい。

【0027】

かみ込みスクリュウ 38, 38 は、図示しない駆動モータにより回転するテーパ型スクリュウであり、その先端がホッパー 36 と補助押出機 32 との接続部を向くように先細状に設置されている。また、かみ込みスクリュウ 38, 38 は、図示しない外部ヒーターにより加熱される。

【0028】

なお、ホッパー 36 は必要に応じて加熱することができる。また、ホッパー 36 に窒素導入パイプを連結し、この窒素導入パイプを介して外部から窒素をホッパー 36 内に導入することもできる。

【0029】

次に、以上のように構成した押出装置 10 を使用して、ペレット状もしくはパウダー状の熱可塑性樹脂とボール状またはブロック状のゴムとを溶融混練して組成物を製造する方法について説明する。

【0030】

まず、上記組成物の製造に用いる熱可塑性樹脂（以下、成分（A）ということがある）とゴム（以下、成分（B）ということがある）について説明する。

【0031】

本実施形態で用いる熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ABS樹脂、AS樹脂など、いわゆる汎用樹脂や、エンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチックなどから選ばれる少なくとも一種を含有するものである。

【0032】

ここでいうポリオレフィンとしては、炭素数 2～20 個からなるオレフィン、ジオレフィン等の単独重合体または共重合体を使用できる。オレフィン、ジオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ヘキサデセン-1、エイコセン-1、4-メチルペンテン-1、5-メチル-2-ペンテン-1 等が例示される。かかるポリオレフィンの具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン/ブテン-1 共重合体、エチレン/4-メチルペンテン-1 共重合体、エチレン/ヘキセン-1 共重合体、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/ブテン-1 共重合体などを挙げることもできる。

【0033】

また、本実施形態におけるエンジニアリングプラスチックとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテルなどが挙げられる。

【0034】

ここでいうポリエステルとしては、例えば2価のカルボン酸と2価のアルコールとの重縮合体等が挙げられ、その場合好ましくは、芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールの重縮合体である。そのようなポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどを挙げる事ができる。

【0035】

また、ポリアミドとしては、例えば2価のカルボン酸と2価のアミンとの重縮合体やアミノカルボン酸の重縮合体等が挙げられ、そのようなポリエステルの具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド6-6、ポリアミド6-12、ポリアミドMXD6などが挙げられる。

【0036】

また、本実施形態におけるスーパーエンジニアリングプラスチックとしては、一般にエンジニアリングプラスチックより耐熱性が高いプラスチックをいい、ポリサルフォン、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリエーテルアミド、ポリフェニレンサルファイド、液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミド、液晶ポリエステルイミドなどの液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリテトラフロロエチレンなどが挙げられる。このようなスーパーエンジニアリングプラスチックのなかでも液晶ポリマー、特に液晶ポリエステルが好ましく用いられる。

【0037】

組成物のもう1つの構成成分(B)であるゴム(ゴム様物質、エラストマー)とは、新版高分子辞典(高分子学会編、1988年出版、朝倉書店)による室温にてゴム弾性を有する高分子物質に該当するものであり、その具体例としては、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体(SEBSゴムまたはSBSゴム等を含む)、グラフト共重合体などすべて含まれる)もしくはその水素添加物、イソプレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共

重合体ゴム、エチレンーブテン共重合体ゴム、エチレンープロピレンーstyレン共重合体ゴム、styレンーisopレン共重合体ゴム、styレンーブチレン共重合体、styレンーエチレンープロピレン共重合体ゴム、パーフルオロゴム、ふっ素ゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体ゴム、チオールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム（例えばポリプロピレンオキシド等）、エピクロルヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でも、アクリルゴム、ブタジエンーstyレン共重合体もしくはその水素添加物、アクリル酸エステルーエチレン系共重合体が好ましく用いられ、（メタ）アクリル酸エステルーエチレン系共重合体ゴムがさらに好ましい。

【0038】

これらのゴムは、いかなる製造法（例えば乳化重合法、溶液重合法等）、いかなる触媒（例えば過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等）でつくられたものでもよい。

【0039】

本実施形態において、特に成分（A）が極めて高い溶融混練温度が必要であるスーパーエンジニアリングプラスチックである場合、成分（B）はスーパーエンジニアリングプラスチックと反応性を有する官能基を有するゴムであることが好ましい。中でも、スーパーエンジニアリングプラスチックとして液晶ポリエステルが用いられる場合には、成分（B）における液晶ポリエステルと反応性を有する官能基としては、オキサゾリル基、エポキシ基、アミノ基などが好ましいが、エポキシ基が最も好ましい。エポキシ基などは他の官能基の一部として存在していてもよく、そのようなものとしては例えばグリシジル基が挙げられる。

【0040】

成分（A）がスーパーエンジニアリングプラスチックである場合、成分（B）中にかかる官能基が存在すると、成分（A）と成分（B）とがより均質に混ざりやすくなり、好ましい。

【0041】

成分（A）が汎用プラスチックもしくはエンジニアリングプラスチックの場合

でも、必要に応じて成分（B）中に成分（A）と反応性を有する官能基が存在してもよい。

【0042】

ここで、成分（A）の熱可塑性樹脂と反応性を有する官能基をゴム中に導入する方法としては、特に限定されるものではなく、周知の方法で行うことができる。例えばゴムの合成段階で、熱可塑性樹脂と反応性を有する官能基を有するモノマーを共重合により導入することも可能であるし、ゴムに熱可塑性樹脂と反応性を有する官能基を有するモノマーをグラフト共重合することも可能である。

【0043】

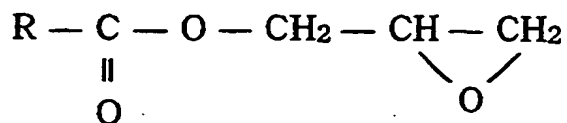
熱可塑性樹脂、特にポリエステル、液晶ポリエステルなどと反応性を有する官能基を有するモノマー、特にグリシジル基を含有するモノマーとしては、不飽和カルボン酸グリシジルエステル、不飽和グリシジレーテルが好ましく用いられる。また、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するゴムとして好ましいものは、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および／または不飽和グリシジレーテル単位を含有する共重合体ゴムである。

【0044】

不飽和カルボン酸グリシジルエステルは、好ましくは一般式

【0045】

【化1】



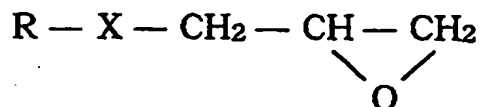
（Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～13の炭化水素基である。）
で表される化合物である。

【0046】

また、不飽和グリシジレーテルは、好ましくは一般式

【0047】

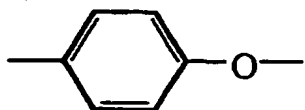
【化2】



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2～18の炭化水素基であり、Xは
 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ または

【0048】

【化3】



である。)

で表される化合物である。

【0049】

具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステルなどを挙げることができる。

【0050】

不飽和グリシジルエーテルとしては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が例示される。

【0051】

ここで、上記のような反応性を有する官能基を有するゴムの好ましい具体例としては、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン- (不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル) 共重合体ゴムを挙げることができる。

【0052】

ここで、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールから得られるエステルである。アルコールとしては、炭素数1～8のアルコールが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなどを挙げることができる。なお、(メタ)アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

【0053】

上記の(メタ)アクリル酸エステル-エチレン- (不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル) 共重合体ゴムは、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合などによって製造することができる。なお、代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報、特開昭61-127709号公報などに記載された方法、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500 kg/cm²以上、温度40～300℃の条件により製造することができる。

【0054】

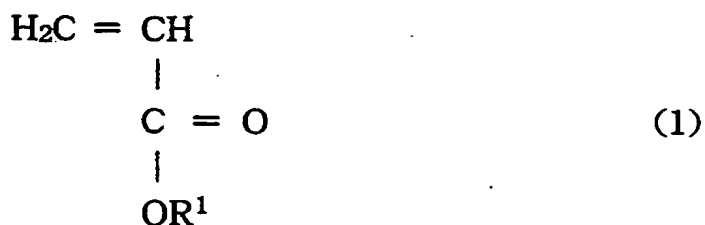
本実施形態のゴムとして他には、例えばエポキシ基を有するアクリルゴムや、エポキシ基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムなども例示することができる。

【0055】

ここでいうアクリルゴムとして好ましくは、一般式(1)

【0056】

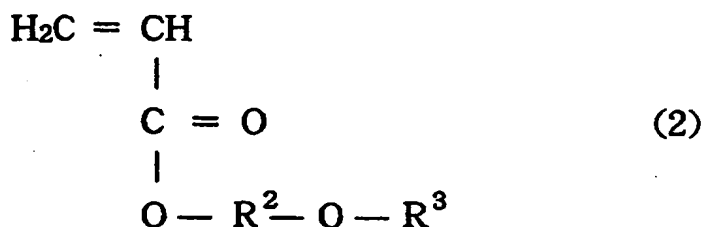
【化4】



(式中、 R^1 は炭素原子数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す。)、一般式(2)

【0057】

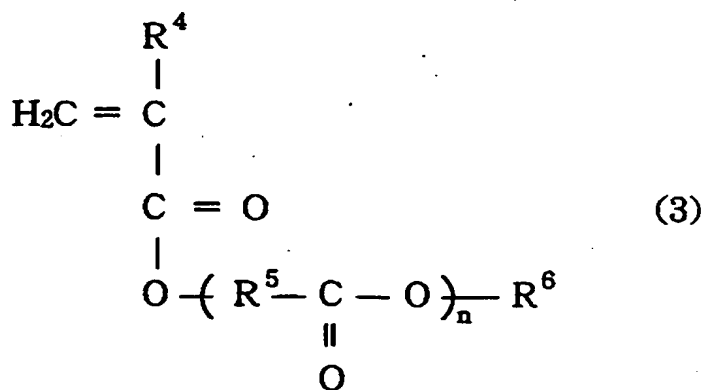
【化5】



(式中、 R^2 は炭素原子数1～12のアルキレン基、 R^3 は炭素原子数1～12のアルキル基を示す。)、および一般式(3)

【0058】

【化6】



(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 炭素原子数3～30のアルキレン基、 R^6 は炭素原子数1～20のアルキル基またはその誘導体、 n は1～20の整数を示す。)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の単量体を主成分とするものである。

【0059】

上記一般式(1)で表されるアクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、アクチルアク

リレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレートなどを挙げることができる。

【0060】

また、上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルコキシアシルエステルとしては、例えばメトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレートなどを挙げることができる。これらの1種あるいは2種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

【0061】

かかるアクリルゴムの構成成分として、必要に応じて上記の一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体と共重合可能な不飽和単量体を用いることができる。

【0062】

このような不飽和単量体の例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。

【0063】

上記のアクリルゴムの製造方法は特に限定するものではなく、例えば特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはWO95/04764などに記載されているような周知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合あるいはバルク重合で製造することができる。

【0064】

前記熱可塑性樹脂と反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとして好ましくは、(a)ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とするシーケンスと(b)共役ジエン化合物を主体と

するシーケンスからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、または該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴムである。

【0065】

ビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいはその水添物は、周知の方法で製造することができ、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等に記載されている。

【0066】

芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどを挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。

【0067】

共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ピレリレン、1,3-ペンタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエンなどを挙げることができ、ブタジエンまたはイソプレンが好ましい。

【0068】

本実施形態のゴムとしては、ムーニー粘度が3~70のものが好ましく、3~30のものがさらに好ましく、4~25のものが特に好ましい。ここでいうムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃ラージローターを用いて測定した値をいう。

【0069】

また、本実施形態のゴムは、結晶の融解熱量が3 J/g未満のものが、より熱安定性に優れ、好ましい。ここで、結晶の融解熱量は、-150℃から100℃まで20℃/分で昇温するDSC測定による。

【0070】

また、本実施形態のゴムは、必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。上記の(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物などを用いることで達成されるが、これらに限定されるものではない。

【0071】

本実施形態で得られる組成物の好ましい形態は、成分（A）の熱可塑性樹脂が連続相で、成分（B）のゴムが分散相である樹脂組成物である。熱可塑性樹脂が連続相でない場合には、熱可塑性樹脂の有する成形加工性や機械的性質などが著しく低下する場合があります、好ましくない。

【0072】

本実施形態で得られる組成物の好ましい態様としては、成分（A）が56.0～99.9重量%、好ましくは65.0～99.9重量%、さらに好ましくは70～98重量%、成分（B）が44.0～0.1重量%、好ましくは35.0～0.1重量%、さらに好ましくは30～2重量%を用いてなる組成物である。

【0073】

以上のような成分（A）の熱可塑性樹脂と成分（B）のゴムとの組成物を製造する方法を説明する。

【0074】

まず、主押出機20とゴム熔融機30の補助押出機32及びかみ込みスクリー-38、38の温度を、図示しない外部ヒーターにより所定の温度となるように予め設定する。

【0075】

このとき、補助押出機32及びかみ込みスクリー-38、38の温度は、ゴム熔融機30で熔融されたゴムの熔融粘度が、直径0.5mm、長さ10mmのノズルからせん断速度 100 sec^{-1} で押し出したときに100～30000ポイズとなるような温度に設定するのが好ましく、これによりゴムを効果的に練り込むのにより十分な粘度となる。このとき、練り込むのにさらに十分な粘度のゴムを得るには、上記と同様に直径0.5mm、長さ10mmのノズルからせん断速度 100 sec^{-1} で押し出したときに700～20000ポイズとなるように温度設定するのがより好ましく、1000～10000ポイズとなるように温度設定するのが最も好ましい。

【0076】

また、上記ゴムの粘度を得る温度設定の方法として、補助押出機32及びかみ

込みスクリー 38, 38 の温度を、ゴム溶融機 30 で溶融されたゴムのメルトインデックス (MI または MFR と略される) が好ましくは $2 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、より好ましくは $4 \sim 12 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ となるような温度に設定する方法が簡便である。ここにいうメルトインデックスとは、JIS K7210 に準拠して、一定の温度及び荷重 (本実施形態では 2.16 kgf とする) 下で測定される、10 分間あたりに押し出されるゴムの量 (グラム数) のことである。ここで、荷重 2.16 kgf 下でのメルトインデックスが $4 \sim 12 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ となる温度はゴムの種類によって異なり、例えば日本ゼオン (株) 製のエポキシ基含有アクリルゴム AR31 を用いたときは 160°C 前後であり、住友化学工業 (株) 製のエポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム EMA2752 を用いたときは 190°C 前後である。

【0077】

また、主押出機 20 におけるゴム供給口 25 の温度は、補助押出機 32 と同様の温度に設定され、樹脂供給口 26 の温度は、熱可塑性樹脂の溶融温度に設定されている。

【0078】

本実施形態では、最適な量のゴム (B) をゴム溶融機 30 のホッパー 36 内に供給すべく、補助押出機 32 及びかみ込みスクリー 38, 38 の温度を上記のように設定した上で、補助押出機 32 の回転数とゴムの押し出し量との関係を示す検量線を予め作成しておく。そして、この検量線に従って得られた所定量のベール状またはブロック状のゴム (B) をホッパー 36 に投入する。すると、かみ込みスクリー 38, 38 によりゴム (B) が溶融混練されて補助押出機 32 内に供給され、補助押出機 32 のスクリー 34 により当該ゴム (B) がさらに溶融混練されて押し出され、ゴム供給口 25 より主押出機 20 内に供給される。このとき、ゴム (B) 中に含まれている異物等がフィルタ 42 で除去され、ゴム (B) は異物等がほとんど無くなった状態で主押出機 20 に供給される。

【0079】

次いで、ペレット状もしくはパウダー状の熱可塑性樹脂 (A) を定量フィーダー 28 より主押出機 20 に投入する。すると、2 軸のスクリー 24, 24 によ

り熱可塑性樹脂（Ａ）と熔融状態のゴム（Ｂ）とが熔融混練され、熱可塑性樹脂（Ａ）とゴム（Ｂ）との組成物が製造され、この組成物がフィルタ２９を介して図示しないストランド成形用ノズルに向かって押し出される。ここで、当該組成物の熔融混練温度は、熱可塑性樹脂（Ａ）の種類、組成物の組成比に応じて適宜設定できるが、通常２００～３６０℃が好ましい。

【００８０】

なお、本実施形態による組成物の製造においては、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【００８１】

また、本実施形態による組成物の製造においては、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を添加することができる。

【００８２】

かかる充填剤や添加剤などは、主押出機２０の適当な位置に設けられた供給口から主押出機２０内に投入されるか、あるいは熱可塑性樹脂（Ａ）及びゴム（Ｂ）のいずれか、もしくは両者にあらかじめ混合しておき、これらと共に主押出機２０内に供給すればよい。

【００８３】

以上のように本実施形態にあつては、固体状のゴムをゴム熔融機３０で熔融し、この熔融状態のゴムと熱可塑性樹脂とを主押出機２０内に供給し、これらを熔融混練して組成物を製造するようにしたので、熱可塑性樹脂とゴムとが均一に熔融混練され、熱可塑性樹脂とゴムとの組成物の組成比がばらつくことはほとんど無く、これにより組成比が均一な組成物を確実に得ることができる。

【００８４】

また、補助押出機 32 及びテーパー型の 1 対のかみ込みスクリー 38, 38 を有するゴム溶融機 30 により固体状のゴムを溶融するので、ボール状やブロック状のゴムをいちいち微細なサイズに細かく裁断する必要がなくなり、これにより熱可塑性樹脂とゴムとの組成物を効率よくかつ安価に得ることができる。また、固体状のゴムを主押出機 20 内に定量的に供給することができる。

【0085】

さらに、ゴム溶融機 30 で溶融されたゴムを主押出機 20 のゴム供給口 25 より供給し、熱可塑性樹脂をゴム供給口 25 よりも温度の高い押し出し方向下流側の樹脂供給口 26 より供給するようにしたので、ゴムの供給位置の温度が高すぎるのが原因でゴムが熱分解したり、主押出機 20 のスクリー 24, 24 がかみ込み不良となることが防止され、これにより外観の良好な組成物を得ることができる。

【0086】

また、補助押出機 32 内にフィルタ 42 を設けたので、主押出機 20 内で熱可塑性樹脂とゴムとが混ざり合う前の段階でゴム中に含まれる異物が除去されることになり、これによりフィルム成膜時のブツ等の発生の原因となる異物の除去を簡単に行うことができる。

【0087】

さらに、固体状のゴムとしてボール状またはブロック状のゴムを用いるので、ホッパー 36 で起こりうるブリッジ等による供給不良を防止できる。

【0088】

なお、本実施形態においては、主押出機 20 を二軸押出機としたが、この押出機は一軸押出機であってもよく、また補助押出機 32 を一軸押出機としたが、この押出機は二軸押出機であってもよい。

【0089】

また、補助押出機 30 内にフィルタ 42 を設ける構成としたが、このようなフィルタ 42 は特に無くてもよい。また、主押出機 20 内にフィルタ 29 を設ける構成としたが、このようなフィルタ 29 も特に無くてもよい。

【0090】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明はこれらに限定されることはない。

使用成分

(1) 成分 (A) の熱可塑性樹脂

(a) 芳香族ポリカーボネート、

商品名 CALIBER 3000-4、

メルトインデックスMFR (温度300℃、荷重1.2kg) = 4g/10分、

住友ダウ (株) 製

以下、当該樹脂をa-1と略記する。

【0091】

(b) 液晶ポリエステル、

商品名 住化スーパーLCP E6000、

以下、当該樹脂をa-2と略記する。

(2) 成分 (B) のゴム

(a) エポキシ基含有アクリルゴム AR31、

メルトインデックスMFR (温度160℃、荷重2.16kg) = 6.5g/10分、

ムーニー粘度 = 36、日本ゼオン (株) 製

以下、当該ゴムをb-1と略記する。

【0092】

(b) エポキシ基含有エチレン-アクリル酸エステル共重合体ゴム

エスブレン EMA2752、

メルトインデックスMFR (温度190℃、荷重2.16kg) = 9.8g/10分、

ムーニー粘度 = 16、住友化学工業 (株) 製

以下、当該ゴムをb-2と略記する。

実施例 1

$a-1/b-1=9/1$ (重量比) の組成物を得ることを目的とし、図 1 に示すような押出装置 10 で実験を行った。

【0093】

主押出機 20 は、スクリー 24 の径 30 mm、スクリー 24 のネジ長 L とシリンダ 22 の孔径 D の比 $L/D=42$ のニーデングデスク方式の二軸押出機を使用した。

【0094】

ゴム溶融機 30 は、容量 4 L のホッパー 36、上部径 100 mm、下部径 20 mm の 1 対のテーパ型かみ込みスクリー 38、38、スクリー 34 の径 35 mm、 $L/D=10$ のフルフライト式の一軸押出機である補助押出機 32 から構成され、補助押出機 32 は主押出機 20 のゴム供給口 25 に連結されている。フィルタ 42 は 200 メッシュのフィルタである。

【0095】

窒素雰囲気としたホッパー 36 に成分 (B) であるベール状の $b-1$ を投入し、160℃ に加熱したかみ込みスクリー 38、38 で 3 rpm で混練した後、160℃ に加熱した補助押出機 32 内で 30 rpm で溶融混練し、この溶融された $b-1$ をゴム供給口 25 から主押出機 20 内に入れた。主押出機 20 において、ゴム供給口 25 周辺は 160℃、ゴム供給口 25 より下流側は 300℃ に加熱し、スクリー 24 の回転数は 150 rpm とした。

【0096】

一方、成分 (A) であるペレット状の $a-1$ は、主押出機 20 の樹脂供給口 26 から定量フィーダー 28 により主押出機 20 内に入れた。このとき、真空ポンプを使用して脱気口 27 から真空脱気も行った。

【0097】

このようにして成分 (A) と成分 (B) を溶融混練し、主押出機 20 の押出機ノズルからストランド (組成物) を押し出し、このストランドを長さ 2 m の水槽中に通し、送風機でペレット付着水を除いた後、ストランドカッターでストランドをカットし、ペレットを得た。

【0098】

このとき、比重法による組成比が $a-1/b-1=9/1$ である組成物のペレットが得られた。また、溶融混練中、樹脂の発泡などは認められず、外観の良好な組成物のペレットが得られた。

実施例 2

$a-2/b-2=8/2$ (重量比) の組成物を得ることを目的とした実験を行った。なお、主押出機 20 及びゴム溶融機 30 は、実施例 1 と同一の装置を使用した。

【0099】

窒素雰囲気としたホッパー 36 に成分 (B) であるベール状の $b-2$ を投入し、 180°C に加熱したかみ込みスクリー 38、38 により 5rpm の回転数で混練した後、 190°C に加熱した補助押出機 32 内で 22rpm の回転数で溶融混練し、この溶融された $b-2$ をゴム供給口 25 から主押出機 20 内に入れた。主押出機 20 において、ゴム供給口 25 周辺は 190°C 、ゴム供給口 25 より下流側は 340°C に加熱し、スクリー 24 の回転数は 250rpm とした。

【0100】

一方、成分 (A) である粉末状の $a-2$ は、実施例 1 と同様に樹脂供給口 26 から定量フィーダー 28 により主押出機 20 内に入れた。また、実施例 1 と同様に主押出機 20 内の真空脱気も行った。

【0101】

このようにして成分 (A) と成分 (B) を溶融混練し、主押出機 20 の押出機ノズルからストランド (組成物) を押し出し、このストランドを長さ 2m の水槽中に通し、送風機でペレット付着水を除いた後、ストランドカッターでストランドをカットし、ペレットを得た。

【0102】

このとき、比重法による組成比が $a-2/b-2=8/2$ である組成物のペレットが得られた。また、溶融混練中、樹脂の発泡などは認められず、外観の良好な組成物のペレットが得られた。

比較例 1

実施例 1 で使用したゴムを約 1cm 角に裁断し、スクリーフィーダを用いて

二軸押出機TEX-30への投入を試みたところ、裁断したゴムがスクリーフイーダに付着し、定量的な供給ができなかった。このため、押出機内で熱可塑性樹脂とゴムとを溶融混練し、これらの組成物のペレットを製造したときに、当該組成物の組成比のばらつきが生じた。

比較例 2

実施例 2 において、かみ込みスクリーフ 38、38 の温度を室温とし、補助押出機 32 内の温度を 100℃とした以外は、実施例 2 と同様にして溶融混練を試みたところ、成分 (B) がゴム供給口 25 から定量的に供給されず、組成比が系内で大きく変化して、安定した組成物を製造できなかった。また、溶融混練中、ゴムの熱分解が原因と思われる発泡などが認められた。

【0103】

【発明の効果】

本発明によれば、熱可塑性樹脂とゴムとの組成物を製造する場合に、組成物の組成比がばらつくことがなく、組成比の均一な組成物を確実に得ることができる。また、固体状のゴムをいちいち細かく裁断する必要が無く、当該組成物を効率よくかつ安価に得ることができる。

【0104】

したがって、このような組成物を、成形体、シート、フィルム、容器などの原料として産業界で幅広く用いることができ、熱可塑性樹脂特にスーパーエンジニアリングプラスチックなかでも液晶ポリマーにゴムを配合し、優れた成形加工性を有する組成物を得るという市場の要望に応えることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る押出機の一実施形態を示す構成図である。

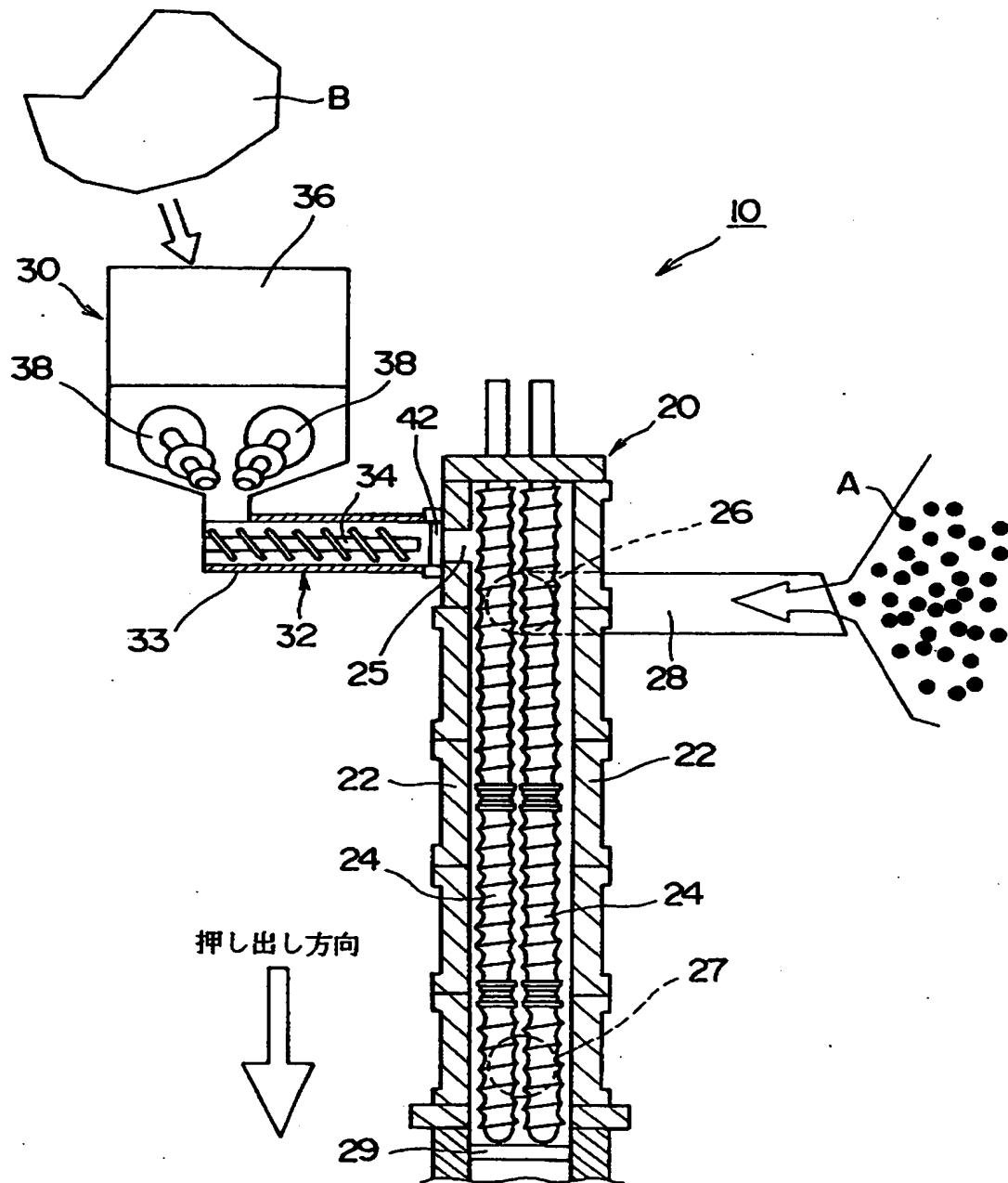
【符号の説明】

10…押出装置、20…主押出機、25…ゴム供給口、26…樹脂供給口、30…ゴム溶融機、32…補助押出機、36…ホッパー、38…かみ込みスクリーフ、42…フィルタ。

代理人弁理士 長谷川 芳樹

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂とゴムとの組成物の製造において、組成比が均一な組成物を確実に得ることができる組成物の製造方法及び押出装置を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂とゴムとの組成物を製造する場合、まず、ボール状またはブロック状のゴムBをゴム溶融機30のホッパー36に投入すると、かみ込みスクリーユ38、38によりゴムBが溶融混練され、当該ゴムBが補助押出機32のスクリーユ34によりさらに溶融混練されて、フィルタ42を介して主押出機20内に供給される。次いで、ペレット状もしくはパウダー状の熱可塑性樹脂Aを定量フィーダー28より主押出機20に投入すると、2軸のスクリーユ24、24により熱可塑性樹脂Aと溶融状態のゴムBとが溶融混練され、熱可塑性樹脂AとゴムBとの組成物がフィルタ29を介して押し出される。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100088155

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目13番10号 京橋ナショナルビル6階 創英国際特許事務所

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100089978

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目13番10号 京橋ナショナルビル6階 創英国際特許事務所

【氏名又は名称】 塩田 辰也

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目13番10号 京橋ナショナルビル6階 創英国際特許事務所

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100094318

【住所又は居所】 東京都中央区京橋二丁目13番10号 京橋ナショナルビル6階 創英国際特許事務所

【氏名又は名称】 山田 行一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社